



TITLE:

High Pressure Studies of Solvation Effect on  
Intramolecular Charge-Transfer Reaction in  
Alcohols( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Kometani, Noritsugu

---

CITATION:

Kometani, Noritsugu. High Pressure Studies of Solvation Effect on Intramolecular Charge-Transfer Reaction in Alcohols. 京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202450>

RIGHT:

氏 名	こめ たに のり つぐ 米 谷 紀 嗣
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 1822 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	High Pressure Studies of Solvation Effect on Intramolecular Charge-Transfer Reaction in Alcohols (アルコール中の分子内電荷移動反応に対する溶媒効果の高圧法に よる研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 梶 本 興 亜	教 授 加 藤 重 樹	講 師 原 公 彦
--------	----------------------	-------------	-----------

### 論 文 内 容 の 要 旨

申請論文は、電子励起一重項 ( $S_1$ ) 状態において分子内で電荷移動を伴う異性化反応について、反応速度に対する溶媒効果、特に、“動的な溶媒効果”を実験的に研究したものである。ここで、動的溶媒効果とは溶媒分子の運動との相互作用に起因するものであって、溶媒の極性に起因した自由エネルギー変化として理解される“静的な溶媒効果”とは区別される。

分子内自由度を持つ分子では、電子励起によって、共役性が破れ、分子内でコンフォメーションの変化が起こる可能性がある。それと同時に、電荷移動状態が安定化される分子が存在する。その時、分子内でねじれ回転が律速であれば、回転部分の原子団が高高ければ高高い程、大きな動的溶媒効果が期待されることとなるが、一方、溶媒分子の運動が異性化の速度を支配することも考えられる。

ジメチルアミノトリフェニルフォスフィン誘導体では、芳香環部分からの発光 (LE 発光) に加えて、より長波長領域に現われる電荷移動 (CT) 状態に特有の発光 (CT 発光) が観測される。本研究では、特に、4-N,N-ジメチルアミノトリフェニルフォスフィン (DMATP) が好ましい対象分子として取り上げられている。一連の直鎖アルコール (主として、1-プロパノール, 1-ブタノール, 1-ペンタノール) 溶媒中での DMATP の  $S_1$  状態における分子内電荷移動状態の生成を伴う異性化反応が本研究の対象である。

実験は、500 MPa までの高圧力条件下で、定常光励起による蛍光スペクトル測定による量子収量の決定、およびピコ秒パルス光励起による蛍光寿命測定、時間分解蛍光スペクトルの測定による反応速度定数の決定を行っている。さらに、前述の  $S_1$  状態における分子内電荷移動状態の生成を伴う異性化反応に対する溶媒分子の運動 (溶媒緩和) の影響を明らかにするために、クマリン153 (C153) をプローブ分子として、高圧下での時間分解ストークスシフトの測定をおこなっている。ここで、このような溶媒効果の研究に対して、圧力効果の測定を行っていることが本研究の一つの特徴となっている。高圧法の適用によって、

単一の溶媒で、粘度を連続かつ大幅に変化させることができるため、非常に有効な手段となる。以下は、研究結果の概要である。

(1) DMATP の LE 発光に対する CT 発光の量子収量の比 ( $\Phi_{CT}/\Phi_{LE}$ ) の温度依存性の解析から、室温では“反応支配領域”にあることが明らかとなった。このことは、 $\Phi_{CT}/\Phi_{LE}$  は CT 状態生成の速度定数  $k_{CT}$  に比例することを意味している。

(2)  $\Phi_{CT}/\Phi_{LE}$  の圧力依存性の測定から、 $k_{CT}$  の溶媒粘度効果を決定している。溶媒粘度効果の尺度として、指数乗則 ( $k_{CT} \propto \eta^{-\alpha}$ ) における  $\alpha$  で表現すると、 $\alpha$  は、粘性の増加と共に減少し、高粘性領域では約 0.3 となる。このように 1 より小さな  $\alpha$  の値は、反応速度粘性効果を表わす古典的な“クラマース式”は適用できないことを意味している。

(3) LE 発光の減衰は三成分指数関数で表現されるが、この結果から CT 状態生成の平均速度定数 ( $k_{CT}$ ) を決定している。 $k_{CT}$  に対する  $\alpha$  の値は 1 より非常に小さな値で、粘性の増加と共に減少し、 $\alpha = 0.3$  となる。この結果は前述の量子収量の比からの結果と良く対応している。

このような、溶媒粘性の増大に伴う  $k_{CT}$  の粘性依存性の減少は、次のように溶媒分子運動と関連させることによって明らかにしている。

(4) C153 をプローブとして決定した、高圧下での平均の溶媒緩和時間 ( $\tau_s$ ) は、低温での対応する粘度の縦緩和時間の長時間成分 ( $\tau_L$ ) と等しい値となっている。このことは、本研究における  $\sim 10$  ps 以上の時間領域では、アルコール溶媒分子における拡散的な運動に起因する緩和が、溶媒緩和の速度を決定していることを意味している。

(5)  $k_{CT}$  の逆数は、低粘性領域では平均の溶媒緩和時間 ( $\tau_s$ ) と等しい値となっているが、約 10 mPa·s 以上の高粘性領域では  $\tau_s$  より小さな値へと移行する。すなわち、 $\tau_s$  に比べて、反応速度は非常に早くなることを意味する。

(6) 計算によって、蛍光スペクトルをシミュレートすると、ポテンシャルは(マーカス理論でいう“反転状態”ではなく)“正常状態”であることが明らかとなった。したがって、CT 生成速度が挙動が  $\tau_s$  よりより速くなる現象は、生成物の高振動モードの寄与によるものではないことが結論されている。

(7) 反応座標について、“溶媒座標”と“低振動モード(反応運動)に起因する分子内座標”に分離して表現した  $S_1$  状態でのポテンシャルエネルギー表面を描くことができる。上述の  $k_{CT}$  の挙動はこのポテンシャルエネルギー表面上での反応経路のシフトによって説明されている。すなわち、低粘性条件では溶媒緩和が十分早く、反応は溶媒緩和によって支配される。それに対して、高粘性条件では溶媒緩和は相対的に非常に遅く、溶媒座標に無関係に反応が進行する。このような反応経路のシフトはアルコール溶媒における溶媒緩和時間の大きな粘性効果に起因することが考察されている。

参考文献には、主論文の先駆けとなる 2 件の論文がある。

## 論文審査の結果の要旨

溶液中の化学反応において、溶媒の果たす役割は、溶媒の極性に起因するポテンシャルエネルギー変化として理解される“静的溶媒効果”と、溶媒分子の動的挙動に起因する“動的溶媒効果”に分離される。

励起状態でのコンフォメーションの変化を伴う電荷移動反応についての、動的な溶媒効果の研究は、反応物理化学の分野において興味深い問題となっている。

ジメチルアミノトリフェニルフォスフィン誘導体の  $S_1$  状態での分子内電荷移動 (CT) を伴う異性化反応は、分子内でねじれ回転を伴って CT 状態が安定化されると言われている。このような研究目的に対して、高圧実験法を用いるのが本研究の特徴となっている。高圧法は、単一の溶媒で、粘度を連続かつ大幅に変化させることができるため、本研究の目的に対して有効な手段となる。

本申請研究の中心は、アルコール溶媒中での 4-N, N-ジメチルアミノトリフェニルフォスフィン (DMATP) の  $S_1$  状態における分子内電荷移動状態の生成を伴う異性化反応を研究対象とした動的な溶媒効果の研究で、優れた成果を得ていると判断された。その主要内容は二つに大別できる。すなわち、[第一部] の主な内容は、DJATP について、LE 発光に対する CT 発光の量子収量の比 ( $\Phi_{CT}/\Phi_{LE}$ ) が、CT 状態生成の反応速度定数に比例することを確認し、その圧力依存性の測定によって、CT 状態生成に対する溶媒粘性効果を考察している。さらに、蛍光寿命、時間分解蛍光スペクトルの測定を行い、CT 状態生成の速度定数 ( $k_{CT}$ ) を決定し、その圧力依存性の測定から溶媒粘度効果を考察し、量子収量の比による結果と良い一致をしている。[第二部] では、溶媒分子の運動 (溶媒緩和) の影響を明らかにするために、クマリン 153 (C153) をプローブ分子として、高圧下での時間分解ストークスシフトの測定を行い、溶媒の緩和時間を決定している。

CT 状態の生成速度定数 ( $k_{CT}$ ) に対する溶媒粘性度依存性の尺度は、指数乗則 ( $k_{CT} \propto \eta^{-\alpha}$ ) における  $\alpha$  として表現されるが、高粘性領域では  $\alpha = 0.3$  という値となっている。このような小さな粘度依存性は、通常の溶媒の種類を変化させる方法による観測は不可能である。これまでに、このような CT 生成を伴う異性化反応について、溶媒変化法から、溶媒粘度に依存しないという報告もある。高圧実験によって始めて観測できるもので、本研究での一つの新しい結果と言える。ここで、この  $\alpha$  の値は、 $k_{CT}$  が古典的なクラマース式で表現できないことを表わしている。

粘性の増加に伴う粘性効果 ( $\alpha$  の値) の減少挙動は、溶媒緩和と関連付けて合理的に説明されている。高圧力条件での時間分解ストークスシフトの測定から、平均の溶媒緩和時間を決定したことの意義は大きい。これまで、溶媒緩和時間の目安として縦緩和時間を用いられることが多かったし、また、縦緩和時間にしても高圧条件での値はこれまで測定されていない。

CT 状態生成の粘度依存性についての上述のような挙動は、反応座標を“溶媒座標”と“反応運動に起因する分子内座標”に分離して表現した、 $S_1$  状態でのポテンシャルエネルギー表面上での反応経路のシフトによって考察されている。すなわち、溶媒の緩和時間との比較から、低粘性における溶媒緩和支配領域から、高粘性になるにしたがって、溶媒座標に依存しない反応経路へのシフトが起こっていることを結論している。このような粘性による反応経路のシフトは、アルコールに特有な現象として、その緩和時間に対する大きな圧力効果 (すなわち粘性効果) に起因するとして説明される。圧力誘起効果としての新しい結果として評価される。

以上のように、申請者は、DMATP を対象分子として、一連の直鎖アルコール溶媒中で、電子励起状態での分子内の電荷移動を伴う異性化反応に対する動的な溶媒効果について、溶媒緩和時間の直接決定を含

めて、高圧条件での基本的な実験研究を行い、数々の新しい知見を加えた。本研究は、当該研究分野に寄与するところが非常に大きいと評価される。主論文の一部は既に“Journal of Physical Chemistry”に発表されており、また、他の一部は投稿中である。これらは共著であるが、申請者が主体をなすものである。よって、本申請論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

本論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口答試問をした結果、合格と認めた。